

# DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND ELECTRODE THEREFOR

**Publication number:** JP2004296669

**Publication date:** 2004-10-21

**Inventor:** ONO SHINGO; SUGIYAMA HIDEO; YOSHIKAWA MASAHIKO

**Applicant:** BRIDGESTONE CORP

**Classification:**

- **International:** H01L31/04; H01M14/00; H01L31/04; H01M14/00;  
(IPC1-7): H01L31/04; H01M14/00

- **European:**

**Application number:** JP20030085559 20030326

**Priority number(s):** JP20030085559 20030326

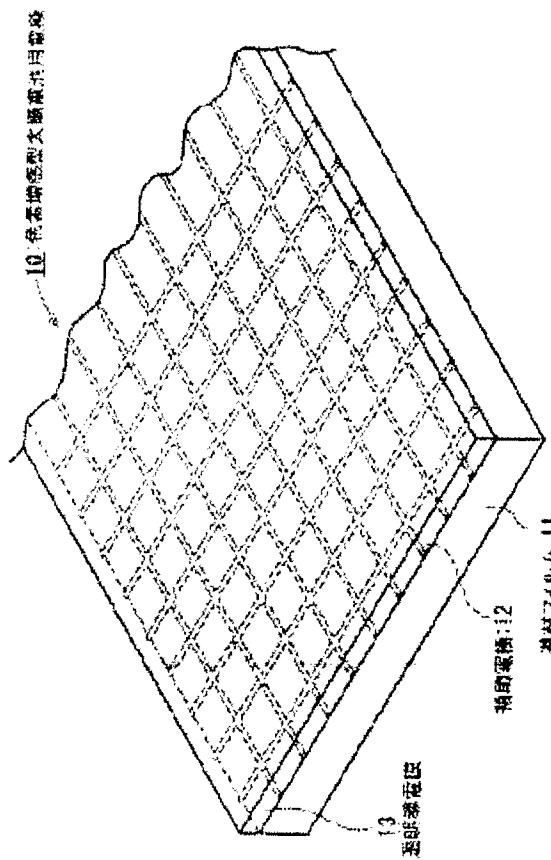
[Report a data error here](#)

## Abstract of JP2004296669

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrode for dye-sensitized solar cells that has a sufficiently low resistance value, prevents corrosion caused by an electrolyte, and effectively increases photoelectric conversion efficiency in the dye-sensitized solar cells.

**SOLUTION:** The electrode 10 for dye-sensitized solar cells has an auxiliary electrode 12 that is provided between a substrate 11 and a transparent conductive film 13, and is made of metal with a resistance value lower than the transparent conductive film 13 or an alloy mesh. The dye-sensitized solar cell uses the electrode as a counter electrode.

**COPYRIGHT:** (C)2005,JPO&NCIPI



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-296669

(P2004-296669A)

(43) 公開日 平成16年10月21日 (2004. 10. 21)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01L 31/04  
H01M 14/00

F 1

H01L 31/04  
H01M 14/00

Z  
P

テーマコード (参考)  
5 F 05 1  
5 H 03 2

審査請求 未請求 請求項の数 13 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2003-85559 (P2003-85559)

(22) 出願日

平成15年3月26日 (2003. 3. 26)

(71) 出願人

000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(74) 代理人

100086911

弁理士 重野 剛

(72) 発明者

大野 信吾

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内

(72) 発明者

杉山 秀夫

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内

(72) 発明者

吉川 雅人

東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内

最終頁に続く

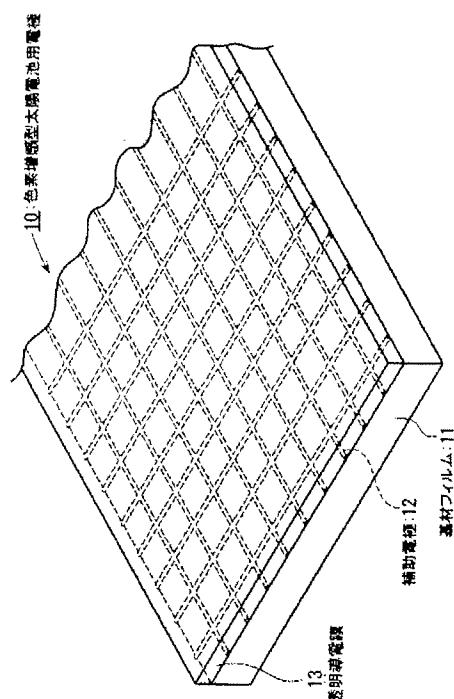
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 抵抗値が十分に低く、しかも電解液による腐食の問題もなく、色素増感型太陽電池の光電変換効率の向上に有効な色素増感型太陽電池用電極を提供する。

【解決手段】 基板11と透明導電膜13との間に透明導電膜13よりも抵抗値の低い金属又は合金のメッシュよりなる補助電極12を設けた色素増感型太陽電池用電極10。対向電極としてこの電極を用いた色素増感型太陽電池。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項1】**

基板上に透明導電膜が形成されてなる色素増感型太陽電池用電極において、該基板と透明導電膜との間に、該透明導電膜よりも抵抗値の低い導電体を設けたことを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項2】**

請求項1において、該導電体が金属又は合金の薄膜であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項3】**

請求項1において、該導電体が金属又は合金のメッシュよりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項4】**

請求項1ないし3のいずれか1項において、該基板が透明樹脂フィルムよりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項5】**

請求項1ないし4のいずれか1項において、該導電体及び透明導電膜がスパッタ法により形成されたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項6】**

請求項1ないし5のいずれか1項において、において、該透明導電膜が反応性スパッタ法により形成されたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項7】**

請求項1ないし6のいずれか1項において、該透明導電膜上に白金薄膜が設けられていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項8】**

請求項7において、該白金薄膜がスパッタ法により形成されたものであることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項9】**

請求項1ないし8のいずれか1項において、電解質を介して色素増感型半導体電極と対面配置される対向電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項10】**

請求項9において、該半導体電極と対向する面の少なくとも非周縁部に、該半導体電極との接触防止用の、絶縁性材料よりなるスペーサが設けられていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項11】**

請求項10において、該スペーサがドット状であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項12】**

請求項10又は11において、該スペーサが透明絶縁性材料よりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

**【請求項13】**

色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に對面して設けられた対向電極と、該色素増感型半導体電極と対向電極との間に配置された電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該対向電極が請求項1ないし12のいずれか1項に記載の電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池に係り、特に色素増感型太陽電池において、電解質を介して色素増感型半導体電極と対面配置される対向電極として好

**【0002】****【従来の技術】**

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図3は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図3に示す如く、ガラス基板等の基板1上にFTO(フッ素ドープ酸化スズ)、ITO(インジウムスズ酸化物)等の透明導電膜2が設けられ、この透明導電膜2上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜3が形成されている。この色素増感型半導体電極4と対向して間隔をあけて対向電極5が配置されており、図示しない封止材により色素増感型半導体電極4と対向電極5との間に電解質6が封入されている。7は、半導体電極4と対向電極5との間隔を維持するために周縁部に設けられた絶縁性のスペーサである。

**【0003】**

色素吸着半導体膜3は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。対向電極4は、ガラス又はプラスチック等の基板上にITOやFTO等の透明導電膜が形成され、この透明導電膜上に、透明導電膜と増感色素との間の電子の授受を促進させるための触媒としての白金膜又は炭素膜が、透過率を低下させない程度の膜厚に形成されたものである。また、電解質6としては、酸化還元性物質、例えば、LiI、NaI、KI、CaI<sub>2</sub>などの金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせ、LiBr、NaBr、KBr、CaBr<sub>2</sub>などの金属臭化物と臭素の組み合わせ、好ましくは、金属ヨウ化物とヨウ素の組み合わせよりなる酸化還元性物質を、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物等の溶媒に溶解してなる電解液が用いられている。

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

色素増感型太陽電池の対向電極や半導体電極の基板上に設ける透明導電膜として、ITO等の金属酸化物膜よりも抵抗値の低い金属又は合金膜を形成すると、電解液中のヨウ素等により、この膜が腐食を受けるため、このような膜を形成することはできない。このため、従来においては、対向電極や半導体電極の透明導電膜としては、ITO等の金属酸化物膜が採用されているが、このような金属酸化物膜よりなる透明導電膜は、抵抗値が十分に低いものではなく、このことが色素増感型太陽電池の光電変換効率を下げる原因となっている。

**【0005】**

本発明は上記従来の問題点を解決し、抵抗値が十分に低く、しかも電解液による腐食の問題もなく、色素増感型太陽電池の光電変換効率の向上に有効な色素増感型太陽電池用電極と、この電極を用いた色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、基板上に透明導電膜が形成されてなる色素増感型太陽電池用電極において、該基板と透明導電膜との間に、該透明導電膜よりも抵抗値の低い導電体を設けたことを特徴とする。

**【0007】**

基板と透明導電膜との間に、この透明導電膜よりも抵抗値の低い導電体を設けることにより、この導電体(以下、この導電体を「補助電極」と称す場合がある。)で電極の低抵抗化を図ることができる。この補助電極は、透明導電膜により保護されているため、電解液により腐食を受けることはない。

**【0008】**

この補助電極としては、金属又は合金の薄膜、或いは金属又は合金のメッシュが好ましい。

**【0009】**

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、基板が透明樹脂フィルムよりなるフィルムタイプ

の電極に好適である。

#### 【0010】

また、補助電極及び透明導電膜はスパッタ法により形成されたものであることが好ましく、透明導電膜は、特に反応性スパッタ法により形成されたものであることが好ましい。スパッタ法であれば、透明樹脂フィルム等の耐熱性の低い基板にも、良好な低抵抗膜を低温成膜することができる。

#### 【0011】

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、透明導電膜上に白金薄膜が設けられた対向電極に好適であり、この白金薄膜もスパッタ法により形成されたものであることが好ましい。

#### 【0012】

この対向電極においては、電解質を介して色素増感型半導体電極と対面配置される際に半導体電極と対向する面の少なくとも非周縁部に、半導体電極との接触防止用の、絶縁性材料よりなるスペーサが設けられていることが好ましい。

#### 【0013】

即ち、色素増感型太陽電池において、半導体電極4と対向電極5との間に電解液を注入したユニットは、図4に示す如く、対向電極5のそり等の変形により、対向電極5と半導体電極4との間隔がばらつき、場合によっては、対向電極5と半導体電極4とが接触して短絡に到ることがある。この対向電極5の変形は、色素増感型太陽電池が大面積化した場合、スペーサ7による電極間隔の保持が困難となり、特に著しい。また、近年、色素増感型太陽電池の薄肉、軽量化等の要望から、対向電極5として基材フィルム上に導電膜を形成したものが適用されるようになってきているが、このようなフィルムタイプの対向電極にあっては、そり等の変形が起こり易く、しかもその変形量も大きいため、スペーサ7、7間の電極間隔を一定に保つことが難しい。このような電極間隔のばらつきは、色素増感型太陽電池の光電変換効率のばらつきにつながり、著しい場合には、短絡のために発電不良となる。

#### 【0014】

対向電極の半導体電極と対向する面の非周縁部にも、半導体電極との接触防止用の絶縁性材料よりなるスペーサが設けられることにより、このスペーサにより対向電極の変形を防止し、対向電極と半導体電極との間隔を一定に保つことが可能となる。

#### 【0015】

また、このスペーサの高さを制御することにより、電極間距離の微調整も可能となり、これにより光電変換効率の向上を図ることもできる。

#### 【0016】

しかも、対向電極にスペーサが設けられていることから、別途スペーサを用いることなく太陽電池の組み立てを行うこともでき、組み立てに必要な部品点数が減ることにより、太陽電池を容易に組み立てることができるようになる。

#### 【0017】

本発明において、このスペーサはドット状のスペーサ（以下「ドットスペーサ」と称す。）であることが好ましく、また、このスペーサは透明絶縁性材料よりなることが好ましい。

#### 【0018】

本発明の色素増感型太陽電池は、色素増感型半導体電極と、この色素増感型半導体電極に対面して設けられた対向電極と、該色素増感型半導体電極と対向電極との間に配置された電解質とを有する色素増感型太陽電池において、該対向電極として、このような本発明の電極を用いたものであり、低抵抗で耐久性に優れた電極により、良好な光電変換効率で発電することができる。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下に図面を参照して本発明の色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

## 【0020】

図1は、本発明の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す斜視図であり、図2は別の実施の形態を示す断面図である。

## 【0021】

図1の色素増感型太陽電池用電極10は、基材フィルム11上に金属又は合金のメッシュよりなる補助電極12が設けられ、この上に透明導電膜13が形成されている。また、図2の色素増感型太陽電池用対向電極10Aは、基材フィルム11上に補助電極12が設けられ、この上に透明導電膜13が形成され、この透明導電膜13上に白金(Pt)薄膜14が形成され、更に、このPt薄膜14上に絶縁性材料よりなるドットスペーサ15が形成されている。

## 【0022】

基材フィルム11としては、透明性、複屈折の点で優れていることから、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂フィルムが用いられ、その厚さは通常12μm～2mm程度である。

## 【0023】

補助電極12を形成する金属又は合金としては、透明導電膜13よりも抵抗値の低い材料であれば良く、特に制限はないが、一般的には、Ag、Ag合金(Ag/Pd、Ag/Nd、Ag/Au等)、Cu、Cu合金等の1種又は2種以上が用いられる。

## 【0024】

補助電極12は、透明性を損なわない程度に薄膜状に形成しても良いが、そのような薄膜状に形成した膜状補助電極では、十分な低抵抗化の効果を得ることができないことから、図1に示す如く、メッシュ状に形成することが好ましい。このメッシュ状補助電極12の線形や目開きについては特に制限はないが、線径が過度に細く、目開きが過度に大きいと十分な低抵抗化効果を得ることができず、逆に線径が過度に太く、目開きが過度に小さいと電極の透明性が損なわれる。従って、メッシュ状補助電極12の線径は1～100μm、目開き(電極面積に対する開口部の面積割合)は80%以上とすることが好ましい。

## 【0025】

なお、薄膜状補助電極を形成する場合、その厚さは1～10nm程度とすることが好ましい。

## 【0026】

補助電極12上に形成する透明導電膜13は、ITO、FTO、ATO、SnO<sub>2</sub>等の透明導電膜であって、その膜厚は、通常100～1000nm程度であることが好ましい。特に、I<sub>2</sub>に対する腐食に強いSnO<sub>2</sub>系の透明導電膜が好ましい。

## 【0027】

補助電極12は、前述の金属又は合金よりなるターゲットを用いてスパッタ法により形成することが好ましい。透明導電膜13も、スパッタ法により形成することが好ましく、特に酸素雰囲気ガスを用いた反応性スパッタ法で形成することが好ましい。スパッタ法であれば、基材フィルム11の耐熱温度以下の低温で、補助電極12及び透明導電膜13を連続的に形成することができ、効率的である。

## 【0028】

図1に示す電極10は、透明導電膜上に更に色素吸着半導体膜を形成して色素増感型太陽電池の半導体電極とすることもできる。また、図2に示す如く、更にPt薄膜14を形成して色素増感型太陽電池の対向電極とすることもできる。

## 【0029】

図2の対向電極10Aにおいて、この透明導電膜13上に形成されるPt薄膜14は、透明性を損なうことがないように、通常0.1～10nm程度の厚さに形成される。なお、このPt薄膜の代りに炭素膜を形成しても良い。

## 【0030】

このPt薄膜14もスパッタ法により形成することにより、補助電極12、透明導電膜1

3及びP t薄膜1 4を連続的に低温成膜することができ効率的である。

#### 【0031】

図2の対向電極1 0 Aにおける絶縁性ドットスペーサ1 5は、透明絶縁性材料より形成されることが好ましく、このような透明絶縁性ドットスペーサ1 5を形成する透明絶縁性材料としては、アクリル、ポリエステル、ポリウレタン等の樹脂等の1種又は2種以上が挙げられる。

#### 【0032】

絶縁性ドットスペーサ1 5は、色素増感型太陽電池において、半導体電極と対向電極との間に確保すべき電極間隔と同程度の高さに形成される。

#### 【0033】

個々の絶縁性ドットスペーサ1 5の形状には特に制限はなく、図2に示すような円錐台形状の他、角錐台形状、円柱形状、角柱形状であっても良い。

#### 【0034】

絶縁性ドットスペーサ1 5の形成割合が少な過ぎるとドットスペーサ1 5を形成したことによる対向電極の変形防止、電極間隔の維持効果を十分に得ることができず、多過ぎると対向電極1 0 Aの有効電極面積が減少し、光電変換効率を低下させる原因となる。従って、絶縁性ドットスペーサの形成割合は、対向電極1 0 Aに用いた基材フィルム1 1の種類による変形のし易さや、対向電極1 0 Aの面積による変形のし易さ等によっても異なるが、対向電極1 0 Aの電極面積に対するドットスペーサ1 5の底面積（電極面への投影面積）の合計の割合が1%以下となるように形成することが好ましい。

#### 【0035】

なお、個々のドットスペーサ1 5の高さは、必ずしも同一である必要はなく、部分的に異なる高さのドットスペーサ1 5を形成することも可能である。また、個々のドットスペーサ1 5の形状や大きさ（電極面への投影面積）も必ずしも同一である必要はなく、部分的に異なっていても良い。

#### 【0036】

前述の透明絶縁性材料を用いて、このようなドットスペーサ1 5を形成する方法としては、例えば補助電極1 2、透明導電膜1 3及びP t薄膜1 4を形成した基材フィルム1 1に対して、スクリーン印刷で形成する方法が挙げられる。

#### 【0037】

なお、本発明において、対向電極1 0 Aに形成するスペーサは、対向電極の導電性を大きく低減することなく、半導体電極との接触を防止し得るようなものであれば良く、図2に示すようなドットスペーサの他、線状（直線状又は曲線状）、或いは、格子状、或いは、これらを組み合わせたスペーサであっても良い。この場合においても、スペーサの形成割合（面積割合）は、前述の範囲とすることが好ましい。

#### 【0038】

このようなドットスペーサ1 5等のスペーサは、対向電極の電極面の全面にわたって設けられても良く、電極面の非周縁部のみに設けられても良い。即ち、ドットスペーサ1 5等のスペーサを電極面の非周縁部のみに設け、周縁部には、図3に示すような従来のスペーサ7を設けても良い。

#### 【0039】

周縁部に従来と同様のスペーサを設ける場合、非周縁部に設けるスペーサは必ずしも保持すべき電極間隔と同等の高さである必要はなく、その高さよりも若干低くしても、電極同士の接触は十分に防止することができる。また、本発明に係るスペーサを対向電極の電極面に全面的に設ける場合には、周縁部に設ける従来の別部品のスペーサが不要となり、太陽電池の組み立てが容易となる。

#### 【0040】

本発明の色素増感型太陽電池は、このような本発明の電極を用いて常法に従って容易に組み立てられる。特に図2に示す対向電極を用いた場合には、上述の如く、別部品としてのスペーサを不要とすることもでき、組み立て作業性に優れる。

**【0041】**

なお、本発明は、特に変形し易い基材フィルムを用いたフィルムタイプの電極に好適であるが、何らこれに限定されず、ガラス基板を用いた電極にも適用することができる。

**【0042】****【発明の効果】**

以上詳述した通り、本発明によれば、低抵抗で耐久性に優れた色素増感型太陽電池用電極により、光電変換効率に優れた色素増感型太陽電池が提供される。

**【図面の簡単な説明】**

【図1】本発明の色素増感型太陽電池用対向電極の実施の形態を示す斜視図である。

【図2】別の実施の形態を示す色素増感型太陽電池用電極の断面図である。

【図3】色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【図4】従来の問題点を示す断面図である。

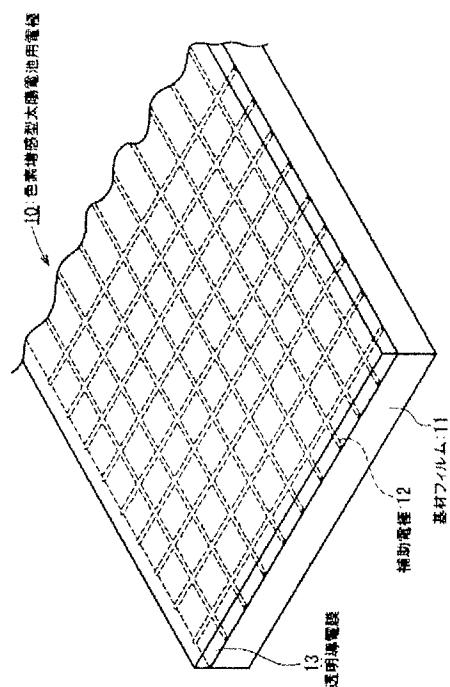
**【符号の説明】**

- 1 基板
- 2 透明導電膜
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 色素増感型半導体電極
- 5 対向電極
- 6 電解質
- 7 スペーサ

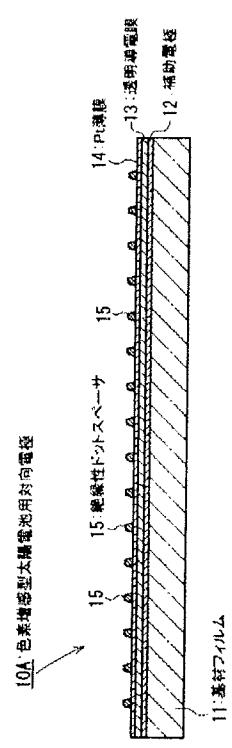
- 10 色素増感型太陽電池用電極
- 10A 色素増感型太陽電池用対向電極

  - 11 基材フィルム
  - 12 補助電極
  - 13 透明導電膜
  - 14 Pt薄膜
  - 15 絶縁性ドットスペーサ

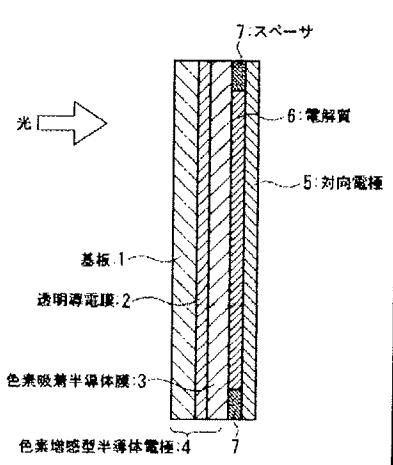
【図1】



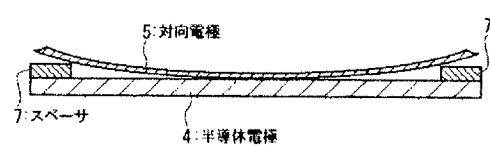
【図2】



【図3】



【図4】



Fターム(参考) 5F051 AA14 BA13 BA18 CB15 EA20 FA03 FA04 FA06 FA13 FA18  
FA24 FA30 GA05  
5H032 AA06 AS06 AS16 BB05 CC16 EE01 EE07 EE16 EE18 HH08